# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-321221

(43)Date of publication of application: 11.11.2003

(51)Int.Cl.

CO1F 11/18 D21H 17/67

D21H 19/38 D21H 21/22

(21)Application number : 2002-128271

(71)Applicant: NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD

(22)Date of filing:

30.04.2002

(72)Inventor: KONNO HARUO

NAKAMURA MITSUTOSHI

OCHI TAKASHI NANRI YASUTOKU

# (54) CALCIUM CARBONATE HAVING SURFACE COATED WITH FIBROUS SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain calcium carbonate particles which are coated with a fibrous substance by a hydrothermal reaction to control the lowering of the strength of paper and to reduce the density of the paper when used as a filler for paper making and a pigment for coating.

SOLUTION: Calcined lime, silicon dioxide, and calcium carbonate are mixed in molar ratios of CaO/SiO2=0.7-2.0 and CaCO3/CaO=0.1-10 to be subjected to the hydrothermal reaction. An aqueous alkali solution of 0.0005-1.0 mole/liter is added to the mixture to give a solid/liquid ratio of 3-20. The mixture is subjected to the hydrothermal reaction at 140-200°C for 1-10 hr. By using the calcium carbonate particles thus obtained and coated with the fibrous substance as the filler for paper making, the density of the paper is reduced, and the lowering of the strength, tensile strength in particular, and rigidity of the paper is controlled.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

02.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-321221 (P2003-321221A)

(43)公開日 平成15年11月11日(2003.11.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI			テー	/コード(参考)
C01F 11/18		COIF	11/18		H ·	4G076
D21H 17/67		D21H	17/67			4L055
19/38			19/38			
21/22			21/22			
		審査請求	未請求	請求項の数7	OL	(全 7 頁)
(21)出願番号	特願2002-128271(P2002-128271)	(71) 出願人 000183484				
			日本課	夏紙株式会社		
(22)出顧日	平成14年4月30日(2002.4.30)	東京都北区王子1丁目4番1号				
		(72)発明	全野 金野	晴男		
			東京都	郡北区王子1-4	1-1	日本製紙株式
	* •		会社研	<b>听究開発本部技術</b>	的研究所	内
		(72)発明者				
	•	•	東京都	跳区王子1-4	l — 1	日本製紙株式
				f究開発本部技術		
		(74)代理/				•
	•	( -, . ( -, .		社本 一夫	(外5:	<b>左</b> )
			) I -LE-L	_ <u>_</u>	Oro.	ш/
				•		
						最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状物質で表面が被覆された炭酸カルシウム

# (57)【要約】

【課題】 製紙用填料及び塗工用顔料として用いた場合 に紙の強度を低下抑制し、紙を低密度化させるために、 水熱反応によって繊維状物質で粒子表面が被覆された炭 酸カルシウムを得る。

【解決手段】 生石灰及び二酸化ケイ素及び炭酸カルシウムとの水熱反応においてモル比でCaO/SiO、=0.7~2.0で、かつCaCO、/CaO=0.1~10になるように配合し、これに0.0005~1.0 mol/Iのアルカリ水溶液を固液比で3~20になるように添加し、これを140~200℃で反応時間1~10時間、水熱反応によって得られた繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを製紙用填料として用いるとによって紙が低密度化しつつ、紙の強度、特に引張り強度、剛度の低下を抑制させる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子表面上に繊維状物質を被覆した炭酸カルシウム。

【請求項2】 繊維状物質が非晶質ケイ酸カルシウム水和物、カルシウムシリケート炭酸塩、結晶質ケイ酸カルシウム及びそれらの二種以上の複合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載の炭酸カルシウム。

【請求項3】 炭酸カルシウム粒子表面上に繊維状物質を被覆するのに生石灰、二酸化ケイ素、炭酸カルシウム 10をモル比でCaO/SiQ。=0.7~2.0で、かつCaCO₃/CaO=0.1~10になるように配合し、これに0.0005~1.0 mol/lのアルカリ水溶液を固液比で3~20になるように添加し、これを140~200℃で反応時間1~10時間、水熱反応を行うことを特徴とする請求項1記載の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項4】 炭酸カルシウムがアラゴナイト結晶であることを特徴とする請求項3記載の繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項5】 上記アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムを用いることを特徴とする請求項3記載の繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムの製造方法。 【請求項6】 請求項1記載の繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを製紙用填料として用い、嵩高で強度が高いことを特徴とする紙。

【請求項7】 請求項:記載の繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを製紙用顔料として用いることを特徴とする塗工紙。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はカルシウム化合物とケイ素化合物の水熱反応によって合成される粒子表面が繊維状物質で被覆された炭酸カルシウムおよびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは生石灰及び二酸化ケイ素及び炭酸カルシウムを所定の割合で混合し、これに所定濃度のアルカリ水溶液を添加して水熱反応を行う際に反応温度及び反応時間を規定することによって製造される繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムおよびその製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年、紙自体のコストダウンや紙の輸送 費低減を目的に紙を軽量化(低密度化)する傾向が強まっている。紙を低密度化する方法としては①蒿高な填料、例えば炭酸カルシウムの凝集体やケイ酸化合物を使用する方法(特開平10-226982)、②界面活性剤等の有機化合物を使う方法(特開2000-34691)、③粒子径の大きな填料を添加する方法などが考えられる。しかし、①②はバルブの繊維間結合を阻害することによって紙を低密度化させているため、紙の引張り強度、剛度などが低くなる欠点がある。これら引張り強度低下や剛度の低下50

は製紙工場、印刷所での操業トラブルにつながる。ま た、3では粒子径が大きいため紙にした後に填料が紙か ら落ちやすくなるため、印刷時にトラブル (粉落ち)が 発生しやすい欠点がある。このようにこれまでの方法で は紙を低密度化するととによって紙の強度低下や印刷時 の粉落ちなどの問題があった。これらの紙の強度を上げ る方法にはバルブの濾水度を下げる方法やデンプンやPA M(ポリアクリルアマイド)などの紙力増強剤を添加する 方法がある。しかし、上記の濾水度を下げる方法は紙を 高密度化させる方向にあり、低密度化に適してはいな い。一方、上記のような紙力増強剤を添加する方法は紙 力増強剤が高価であるため、コストダウンを目的とした 低密度化には適しているとは言えず、その使用量に制限 が出てくる。このように現状では紙自体のコストダウン を目的として紙を低密度化しつつ、紙の強度、特に引張 り強度や剛度の低下を抑制する方法は見当たらない。 [0003]

【発明が解決しようとする課題】以上のような状況に鑑み、製紙用填料及び塗工用顔料として用いた場合に紙の 強度を低下させずに紙を低密度化させるために、水熱反 応によって繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カル シウムを得ることを本発明の課題とした。

## [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、生石灰及 び二酸化ケイ素及び炭酸カルシウムとの水熱反応におい てCa/Si比が0.8~1.8なるように上記化合物を混合し、 これに固液比で5~20になるように0.0005~0.2mo1/1の アルカリ水溶液を加えて温度180~300℃で1~10時間の 条件で反応させることによって得られた繊維状カルシウ 30 ムシリケート炭酸塩を製紙用填料として用いるとによっ て紙が低密度化しつつ、紙の強度、特に引張り強度、剛 度の低下を抑制させることを見出した(特願2002‐9024 6)。さらに鋭意検討した結果、生石灰及び二酸化ケイ 素及び炭酸カルシウムとの水熱反応においてモル比でCa 0/SiQ =0.7~2.0で、かつCaCO<sub>3</sub> /CaO=0.1~10になるよう に配合した固体原料に対して0.0005~1.0 mol/Jのアル カリ水溶液を固液比で3~20になるように添加し、これ を140~200℃で反応時間1~10時間、水熱反応を行うと とによって得られた繊維状物質で粒子表面が被覆された 炭酸カルシウムを製紙用填料として用いることによって も紙が低密度化しつつ、紙の強度、特に引張り強度・剛 度の低下を抑制できる事を見出し、この知見をもとに本 発明をなすに至った。特願2002-90246で生成した化合物 はほとんどがカルシウムシリケート炭酸塩であったが、 本発明で生成する繊維状物質で粒子表面が被覆された炭 酸カルシウムは炭酸カルシウム成分が多く存在し、かつ 粒子表面に短径0.05~0.3μm程度の繊維状物質が被覆す るように存在していることが分かった。

【0005】この繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを填料として用いると上記のように紙が低

密度化しつつ、紙の強度低下、特に引裂き強度、剛度の 低下が抑制されることが分かった。さらにPAMに代表さ れる合成紙力増強剤に比べ、安価に製造できることか ら、紙のコストダウンにも寄与できる。

【0006】本発明者らは、生石灰及び二酸化ケイ素及 び炭酸カルシウムとの水熱反応においてCaO/SiO。=0.7~ 2.0で、かつCaCO。/CaO=0.1~10になるように配合した問 体原料に対して0.0005~1.0 mol/lのアルカリ水溶液を 固液比で3~20になるように添加し、これを140~200℃ で反応時間1~10時間、水熱反応を行うことによって得 られた繊維状物質表面被覆炭酸カルシウムを製紙用填料 として用いるととによって紙が低密度化しつつ、紙の強 度、特に引張り強度・剛度の低下を抑制できる事を見出 し、この知見をもとに本発明をなすに至った。

【0007】この繊維状物質表面被覆炭酸カルシウムは 炭酸カルシウム粒子表面上に短径0.05~0.3μm程度の繊 維状物質が被覆するように存在していることが分かっ た。この繊維状物質表面被覆炭酸カルシウムを填料とし て用いると上記のように紙が低密度化しつつ、紙の強度 低下、特に引裂き強度、剛度の低下が抑制されることが 20 分かった。さらにPAMに代表される合成紙力増強剤に比 べ、安価に製造できることから、紙のコストダウンにも 寄与できる。

## [0008]

【発明の実施の形態】本発明で調製される繊維状物質で 粒子表面が被覆された炭酸カルシウムは炭酸カルシウ ム、特にカルサイト、アラゴナイト結晶の粒子を支持体 として、これに繊維状の物質が被覆されている。この繊 維状物質の組成は一般的にC-S-H(II)と呼ばれ、以下 の化学式に示される非晶質のケイ酸カルシウム水和物で 30

C-S-H (II) (Calcium Silicate Hydrate) :9CaO · 4~6 SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O

【0009】また、温度によっては以下の化学式に示さ れるカルシウムシリケート炭酸塩も生成していると思わ れる。

スクワタイト結晶: Ca, (SiO,), (CO,)・2H, O ティレライト結晶: Ca, Si, O, (CO,),

【0010】さらに結晶質のケイ酸カルシウム、例え は、トバモライト、アフィライト、ヒレンブライト、α 40 -ケイ酸二カルシウム水和物(α-dicalcium silicate h ydrate) などの混入も認められる。このように、繊維状 物質は、反応温度、原料のモル比 (Ca/Si) によって は、上記の物質の二種以上の複合物である場合もある。 【0011】本発明の繊維状物質で粒子表面が被覆され た炭酸カルシウムの製造において使用する生石灰は炭酸 カルシウムを主成分とする物質、例えば石灰石・チョー ク・白亜、苛性化工程で副生する炭酸カルシウムなど焼

成したものであればよい。生石灰は水と容易に反応して

じめ水で消和させて調製した消石灰も使用可能である。 場合によってはCaCl、などのカルシウム化合物も使用可 能である。

【0012】本発明で使用する二酸化ケイ素は二酸化ケ イ素を主成分とする物質、例えば、ケイ砂、ケイ石、ヒ ュームドシリカ、珪藻土、もみがら、シラス、フライア ッシュ、コンクリート廃材なども使用できる。水熱反応 の反応時間を短縮しようとするならば非晶質や粒子径の 小さい二酸化ケイ素を使用することが好ましい。また、 填料として使用する際に白色度が問題となる場合は着色 成分が少ない原料を適宜選択して使用する。

【0013】また、本発明で使用する炭酸カルシウムは どのような炭酸カルシウムでも構わないが、好ましくは 人工的に合成した軽質炭酸カルシウム、より好ましくは アラゴナイト結晶の軽質炭酸カルシウムを用いる。

【0014】これらの生石灰、二酸化ケイ素、炭酸カル シウムをモル比でCaO/SiO<sub>2</sub>=0.7~2.0、好ましくは0.8~ 1.5になるようする。この時、CaO/SiO,比が0.7未満であ ると未反応の二酸化ケイ素が残存するため、紙を低密度 化させることができたとしても紙の強度低下が著しくな る。また、CaO/SiO,比が2.0より高いとCaOが残存してし まう。この残存したCaOは反応後に空気に曝された時に 炭酸ガスと反応して粒子表面上に炭酸カルシウムに析出 してしまい、繊維状形態を崩すことになる。その結果、 紙の強度低下が起とりやすくなる。

【0015】また、炭酸カルシウムはCaCO<sub>3</sub>/CaO=0.1~1 0、好ましくは0.3~5になるように配合する必要があ る。CaCO。/CaO比が0.1未満だと炭酸カルシウムが支持体 とはならない。また、CaCO。/CaO比が10より高いと炭酸 カルシウム粒子表面に繊維状のケイ酸カルシウム化合物 が十分に被覆されないので紙を低密度化できたとしても 強度低下は抑制できない。

【0016】水熱反応させる際の溶媒は0.0005~1.0 mo 1/1、好ましくは0.001~0.1mo1/1のアルカリ水溶液を用 いる。アルカリ水溶液は二酸化ケイ素の溶解を促進する ことによる生産効率を向上させる他に、ケイ酸カルシウ ム水和物を繊維状にするために有効である。この時、ア ルカリ水溶液が0.0005mo7/1より小さいと炭酸カルシウ ム粒子表面は繊維状化しにくい。また、1.0mo1/1より大 きいと反応後のスラリーのpHが高く填料として用いる際 に洗浄等の必要がでてくることから好ましくない。この 時、苛性化工程で副生する炭酸カルシウムを用いる場 合、水で洗浄を行っている途中で所定アルカリ濃度範囲 に入れば、さらに洗浄を行わずにそのまま原料として使 用できる。当然ながら、この時にあえてアルカリ水溶液 を添加する必要はない。

【0017】固形分に対するアルカリ水溶液の重量比 (固液比) は3~20、好ましくは5~15になるようにす る。この時、固液比が3より小さい場合、固形分濃度が 消石灰になることから、当然ながら上記生石灰をあらか 50 高くなるため懸濁液粘度が高くなる。そのため懸濁液を 均一に攪拌することが困難になり、炭酸カルシウム粒子 表面に均一に繊維状物質が被覆されない。また、固液比 が20より大きい場合、生産性に劣る欠点がある。

【0018】本発明での反応温度は140~200℃、好ましくは160~180℃で行う。140℃よりも低い場合、二酸化ケイ素の溶解度が低いため、炭酸カルシウム粒子表面に繊維状物質が生成しない。また200℃よりも高い温度であると、装置の耐圧性がより必要とされるため、装置自体にコストがかかること、及び加熱するエネルギーコストが高くなるため、安価な繊維状物質で粒子表面が被覆 10された炭酸カルシウムは製造できず、コストダウンを目的とした紙の低密度化には不適である。

【0019】反応時間は1~10時間、好ましくは3~7時間で行うが、反応時間は長い方が好ましい。とこで反応時間が1時間より短いと二酸化ケイ素の溶出が不充分となり、反応が完結せず、二酸化ケイ素が残存する。その結果、紙を低密度化できたとしても紙の強度低下は抑制できない。また、反応時間が10時間より長いと生産性に劣るため、安価に繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを製造できない。

【0020】以上のような条件下で炭酸カルシウム粒子表面上に短径0.05~0.3μm程度の繊維状物質が被覆した複合粒子が得られる。これを例えば製紙用填料として用いると紙の強度低下を抑制しつつ、低密度化できることが分かった。また、ここでは製紙用途について記載したが、この他に建築材、保温材、ろ過助剤、吸着剤のような用途にも使用可能である。

#### [0021]

【作用】本発明の繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを填料として用いると強度低下を抑制しつ 30 つ、紙を低密度化できるメカニズムは詳細には分かっていない。しかし、繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムを填料として用いた際、この紙をカレンダ処理すると粒子の表層部分だけが平滑になり、全体が圧縮されていない。そのため、低密度を保っているものと思われる。また強度低下抑制はその特徴的な繊維状形状のため紙中のバルブ繊維と絡みやすくなったのではないかと推測される。

#### [0022]

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例をあげて 40 より詳細に説明するが、当然ながら、本発明は実施例の みに限定されるものではない。

#### 【0023】 [試験法]

- ① 生成物の同定:反応後に得られた粒子は水で洗浄 後、105℃で乾燥させた。これをX線回折装置(XD-D1:島 津製作所製)を用いて生成物の同定を行った。
- ② 平均粒子径:生成物を水洗濾過し、水で希釈後、レーザー回折式粒度分布計(マスターサイザーS: malvern 社製)で平均粒子径を測定した。
- ③ 形態観察:生成物を水洗濾過し、乾燥後走査型電子

顕微鏡(日本電子(株)製JSM-840A)で形態を観察した。 ととでの観察をもとに30個の粒子について短径を測定し か

【0024】 [実施例1] 生石灰 (宇部マテリアルズ社 製)1 molに対して二酸化ケイ素(関東化学製、試薬特 級:沈降製・非晶質) 1 mol、これに生石灰1 molに対 して特願2000-34134 で公開されているアラゴナイト結 晶系のウィスカー状炭酸カルシウムを中性になるまで洗 浄した試料0.3 molを混合し、これらの固形分の全重量 に対して0.01mo1/1の水酸化ナトリウム水溶液を固液比 で15になるように添加し、これらの懸濁液を500m7容の 電磁誘導式攪拌装置つきオートクレーブ(TAS-05型:耐 圧硝子工業(株)社製)に入れて、攪拌速度200rpm、温 度180℃、反応時間5時間で水熱反応を行わせた。反応生 成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行っ た結果、針状形状をした炭酸カルシウムの粒子表面に平 均短径0.1μmの繊維状物質が被覆された平均粒子径19.5 μmの複合粒子であることが認められた。実験条件およ び結果を表1に示した。

20 【0025】[実施例2]生石灰1 molに対して炭酸カルシウムを2 mol添加し、0.1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用い、温度160°C、固液比10、攪拌速度300rpmで反応を行わせた以外は実施例1と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、アラゴナイト結晶とカルサイト結晶の角状粒子表面に平均短径0.1μmの繊維状粒子が被覆された平均粒子径13.8μmの複合粒子が認められた。実験条件および結果を表1に示した。

【0026】 [実施例3] 生石灰1 mol に対して炭酸カルシウムを4 mol 添加した以外は実施例2と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、アラゴナイト結晶とカルサイト結晶の角状粒子表面に平均短径0.1μmの繊維状粒子が被覆された平均粒子径12.8μmの複合粒子が認められた。実験条件および結果を表1に示した。

【0027】[実施例4]0.001mo1/1の水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は実施例2と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、アラゴナイト結晶とカルサイト結晶の角状粒子表面に平均短径0.05μmの繊維状粒子が被覆された平均粒子径15.4μmの複合粒子が認められた。実験条件および結果を表1に示した。

【0028】 [比較例1] 0.1mol/Iの水酸化ナトリウム水溶液の代わりに水を用いた以外は実施例2記載と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、炭酸カルシウム粒子表面に繊維状物質が生成していない角状の平均粒子径8.3μmの複合粒子であった。実験条件および結果を表1に示した。

【0029】[比較例2]生石灰を使用せずに結晶質の 50 二酸化ケイ素(和光純薬:試薬特級)0.2 molに対して アラゴナイト結晶系炭酸カルシウム(ウィスカルA: 丸尾カルシウム社製)を1.0molになるように混合し、これに水を用いて温度160°Cで水熱反応を行った以外は実施例1記載と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、カルサイト結晶の炭酸カルシウム粒子表面に繊維状物質が生成していない平均粒子径1.2μmの複合粒子であることが分かった。実験条件および結果を表1に示した。

\*【0030】[比較例3]温度120℃で行った以外は実施例4記載と同様に行った。反応生成物の同定および形態観察および平均粒子径測定を行った結果、カルサイト結晶粒子表面に繊維状物質が生成していない平均粒子径4.5μmの複合粒子であることが分かった。実験条件および結果を表1に示した。

[0031]

\* 【表1】

表1 反応条件と生成物

,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		実施例			比較例			
		- 1	2	3	4	1	2	3.
CaO	. (mol)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0
SiO <sub>2</sub>	(mol)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	1.0
CaCO <sub>3</sub>	(mol)	0.3	2.0	4.0	2.0	2.0	1.0	2.0
結晶多形		アラゴナイト						
Ca/Sitt		1.3	3.0	5.0	3.0	3.0	5.0	3.0
溶媒								
NaOH水溶液濃	度 (mol/l)	0.01	0.1	0.1	0.001	G	0	0.001
固液比		15	10	10	10	10	15	10
温度	(°C)	180	160	160	160	160	160	120
反応時間	(hr)	5	5	5	. 5	5	5	5
攪拌速度	(rpm)	200	300	300	300	300	200	300
粒子表面形状		繊維状	繊維状	繊維状	繊維状	_	_	-
平均粒子径	( $\mu$ m)	19.5	13.8	12.8	15.4	8.3	1.2	4.5

### [0032]

【発明の効果】実施例1~4に示す如く、本発明による 繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムは炭酸カルシウム粒子表面に繊維状物質が生成していた。この複合粒子は表面が繊維状物質で被覆されているため、 填料として用いた場合、紙を低密度化させつつ、強度低下を抑制できることが分かった。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた繊維状物質で粒子表面が※

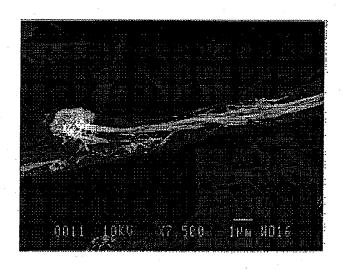
20※被覆された炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真である。

【図2】 実施例2で得られた繊維状物質で粒子表面が 被覆された炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真である。

【図3】 比較例2で得られた炭酸カルシウム粒子表面 に繊維状物質が生成していない複合粒子の走査型電子顕 微鏡写真である。

【図4】 実施例1で得られた繊維状物質で粒子表面が被覆された炭酸カルシウムのX線回折チャートである。

【図1】



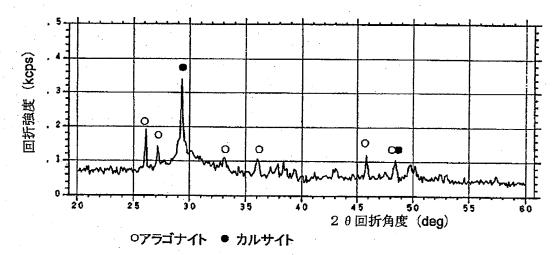
[図2]



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72)発明者 越智 隆

東京都北区王子1-4-1 日本製紙株式

会社研究開発本部技術研究所内

(72)発明者 南里 泰徳

東京都北区王子1-4-1 日本製紙株式

会社研究開発本部技術研究所内

Fターム(参考) 4G076 AA16 AA24 AB02 AB09 BF05

CA02 DA02 DA15

4L055 AG05 AG12 AH01 AH02 AJ04

BE08 EA20 EA25 EA32 FA16

GA19 GA34